

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-094697

(43)Date of publication of application : 08.04.1994

(51)Int.Cl.

G01N 30/88
G01N 30/40

(21)Application number : 04-265466

(71)Applicant : COSMO SOGO KENKYUSHO:KK
COSMO OIL CO LTD

(22)Date of filing : 08.09.1992

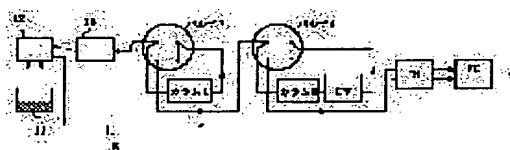
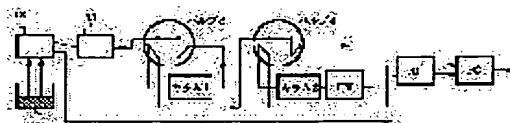
(72)Inventor : TAKAMURA SHIGEAKI

(54) ANALYTICAL METHOD AND DEVICE CLASSIFIED BY HYDROCARBON TYPE OF HYDROCARBON OIL

(57)Abstract:

PURPOSE: To very accurately analyze compositions [saturation (S) content, aromatic (A) content, olefin (O) content] classified by hydrocarbon types, by combining a liquid chromatograph(LC) with a gas chromatograph, mass spectrometry means and analytical means.

CONSTITUTION: A first column (silica column) 1, a second column for carrying silver ions (column for selecting olefin) 2, a differential refractometer R1 and a means FC for splitting and taking each type of hydrocarbon are disposed along the stream of a sample of an LC, and change valves 3, 4 for backflash are installed in the columns 1, 2. When the sample is injected from a sampler 13, it enters into the column 1 with n-pentane conveyed from a solvent reservoir 11 by a pump 12. An S content and A content are separated in the column 1, and after the S content is eluted from the column 1 the BF is made to the column 1. The S content is separated with an O content by the column 2, and the S content eluted from the column 2 is detected by the differential refractometer R1 and thereafter split and taken. After the peak of the S content is detected, the BF is made to the column 2. The O content is detected by the RI and thereafter split and taken. After the peak detection of the O content, again the BF is made to the column 2, and the A content eluted from the column 2 is detected by the RI and thereafter split and taken.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-94697

(43)公開日 平成6年(1994)4月8日

(51)Int.Cl.⁵G 0 1 N 30/88
30/40

識別記号

M 8310-2J
8310-2J

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-265466

(22)出願日 平成4年(1992)9月8日

(71)出願人 000130189

株式会社コスモ総合研究所
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(71)出願人 000105567

コスモ石油株式会社
東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72)発明者 高村 重昭

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内

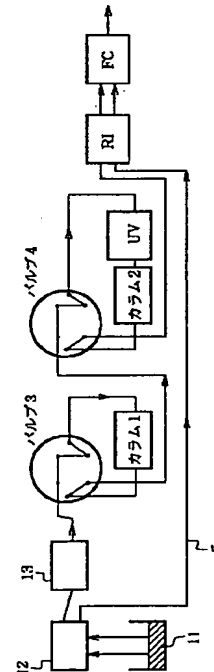
(74)代理人 弁理士 久保田 千賀志 (外1名)

(54)【発明の名称】 炭化水素油の炭化水素タイプ別分析方法およびその装置

(57)【要約】

【目的】 炭化水素タイプ別組成〔飽和 (S) 分、芳香族 (A) 分、オレフィン (O) 分〕を高精度で分析する方法と装置を提供する。

【構成】 方法は、液体クロマトグラフ (LC) にて、第1カラム1でS分とA分を分離するステップ、第1カラムからS分溶出後第1カラムにバックフラッシュ (BF) をかけるステップ、第1カラムから溶出するS分を第2カラム2でO分と分離するステップ、第2カラムから溶出するS分を示差屈折計 (RI) で検出後分取するステップ、S分のピーク検出後第2カラムにBFをかけるステップ、第2カラムから溶出するO分をRIで検出後分取するステップ、O分のピーク検出後第2のカラムに再度BFをかけるステップ、第2カラムから溶出するA分をRIで検出後分取するステップからなる。装置は、LCの試料の流れに沿って順に、第1カラム1、第2カラム2、示差屈折計RI、各炭化水素タイプの分取手段FCを配置し、第1カラム1と第2カラム2にBF用切替えバルブ3、4を取付けてなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体クロマトグラフを用い、炭化水素油を第1カラムに通し、オレフィン分を含む飽和分と芳香族分とに分離するステップ、

第1カラムから飽和分が溶出した後、第1カラムにバックフラッシュをかけるステップ、

第1カラムから溶出してきた飽和分を銀イオン担持第2カラムに通し、オレフィン分と分離するステップ、

銀イオン担持第2カラムから溶出してきた飽和分を示差屈折計にて検出し、分取するステップ、

飽和分のピークを検出後、銀イオン担持第2カラムにバックフラッシュをかけるステップ、

銀イオン担持第2カラムから溶出してきたオレフィン分を示差屈折計にて検出し、分取するステップ、

オレフィン分のピークを検出した後、再度、銀イオン担持第2のカラムにバックフラッシュをかけるステップ、
銀イオン担持第2カラムから溶出してきた芳香族分を示差屈折計にて検出し、分取するステップ、からなることを特徴とする炭化水素油の炭化水素タイプ別分析方法。

【請求項2】 液体クロマトグラフにおいて、試料の流れに沿って上流から下流に順に、第1カラム、銀イオン担持第2カラム、示差屈折計、各炭化水素タイプ別の分取手段を配置するとともに、

第1カラムおよび銀イオン担持第2カラムに、それぞれバックフラッシュ用の切り替えバルブを取り付けてなることを特徴とする炭化水素油の炭化水素タイプ別分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、オレフィン分を含有する炭化水素油、例えば、流動床式接触分解法（FCC）のライトサイクル油（LCO）、オレフィン分を殆ど含まない灯油、軽油などにおける飽和分、オレフィン分、芳香族分などの炭化水素タイプ別の組成を、高精度で分析する分析方法と、この方法に使用するのに適した装置とに関する。

【0002】

【従来の技術】 灯油、軽油は、精製された液状炭化水素混合物であり、灯油は、主に、灯火、暖房、厨房、発動機、溶剤などに用いられ、軽油は、主に、ディーゼル機関、発動機、溶剤などに用いられている。

【0003】 これら灯油、軽油の組成分析法については、JISに規定されているFIA法があり、飽和分、オレフィン分、芳香族分の定量を行うことができる。

【0004】 また、質量分析法については、カラムクロマトグラフにより飽和分と芳香族分に分別した後、飽和分6タイプ、芳香族分21タイプに類別して定量する方法がある（ASTM D2786、D3239）。

【0005】 さらに、高速液体クロマトグラフ（以下、「HPLC」と略す）を用いる組成分析方法として、①

HPLCカラムを銀イオンで修飾し、密度と示差屈折計のデータから補正係数を算出し、飽和分、オレフィン分、芳香族分の分析値を算出する方法、②HPLCカラムを銀イオンで修飾し、移動相に塩素を含む溶媒を使用して、誘電率検出器により炭化水素の各タイプでの感度差を殆ど無くして検出し、飽和分、芳香族分、オレフィン分を定量する方法などがある。

【0006】 加えて、超臨界流体クロマトグラフ法を用いて、銀イオン担持カラムとモディファイヤと呼ばれる展層溶媒とを組み合わせ、水素炎イオン化検出器により、飽和分、オレフィン分、芳香族分に定量する方法もある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、以上のような従来の技術には、以下のような問題が存在する。JISに規定されているFIA法では、適用留出温度が315℃以下となっており、軽油留分は、この留出温度の範囲には入らない。

【0008】 また、質量分析法では、カラムクロマトグラフによる飽和分と芳香族分の分別には、低沸点成分が失われるという欠点があり、ASTM D2786、D3239の手法には、平均炭素数の算出、補正係数の計算など組成分析の前段階で非常に煩雑な操作を必要とするという欠点がある。しかも、これらの質量分析法では、いずれもオレフィン分含有試料では重大な分析誤差を生じるため、オレフィン分の有無の確認が不可欠であるが、現状ではこの作業も困難である。

【0009】 高速液体クロマトグラフを用いた方法では、パラフィン分、芳香族分、オレフィン分の判別しかできず、それぞれの化合物の沸点分布の状態の把握や個々の成分の定量を行うことができない。このうち、前記①の示差屈折計と密度のデータを用いる検出方法では、測定試料により補正係数に誤差が生じてしまい、分析誤差が大きい。また、前記②の誘電率検出器を用いる方法では、移動相に用いる塩素含有溶媒の安定性の面で問題があるのみならず、検出器の安定に長時間を要する点、銀イオン担持カラムの寿命が短い点などの問題もあり、汎用性に乏しい。加えて、これらの液体クロマトグラフ法では、炭化水素の各タイプがそれぞれオーバーラップしてしまい、完全な分離は得られない。

【0010】 超臨界流体クロマトグラフ法では、検出器として水素炎イオン化検出器を用いているため、上記の液体クロマトグラフ法と比較して定量性には優れているが、高速液体クロマトグラフ法と同様に、パラフィン分、芳香族分、オレフィン分の判別と定量しかできず、それぞれの化合物の分布状態の把握や、個々の成分の定量を行うことができない。

【0011】 しかも、軽油留分の場合、ガスクロマトグラフにより非常に理論段数の高いキャピラリーカラムを用いて測定を行っても、炭化水素の各タイプはそれぞれ

3

オーバーラップしたものになってしまうため、ガスクロマトグラフでは、分析手法が確立されていないのが現状である。

【0012】本発明は、以上のような問題を解決し、オレフィン分の有無に関係無く、種々の炭化水素油の炭化水素の各タイプを、該炭化水素油中の成分の種類や量の影響を受けること無しに、ほぼ完全に分離し、飽和分、オレフィン分、芳香族分および飽和分中のn-パラフィン分の定量を行い、これらの炭化水素の各タイプ毎の沸点分布状態の把握、特定成分の定量分析をも行うことができる分析方法と分析装置とを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために、検討を重ねた結果、

(1) 軽油試料を、液体クロマトグラフにより、高分離能の例えばシリカ系カラムを用いて、紫外線検出器と示差屈折計で測定を行ったところ、(a) 飽和分と芳香族分とをほぼ完全に分離できること、(b) 飽和分検出後に、カラムにバックフラッシュをかけることにより、芳香族分を1本の鋭いピークで検出できること、

(2) さらに、陽イオン交換樹脂を担持したカラムに硫酸銀水溶液でフラッシングを行って銀イオン担持カラムを作製し、このカラムを用いて、パラフィンとオレフィンとの混合試料を、液体クロマトグラフを用いて、示差屈折計で測定したところ、(a) パラフィン分が溶出した後に、オレフィン分が大幅に遅れて溶出すること、

(b) パラフィン分溶出後に、カラムにバックフラッシュをかけることにより、テーリングのない1本のピークとして観測できること、(c) 移動相の溶媒に低級炭化水素を用いても、カラム寿命が非常に長くなること、の知見を得た。

【0014】本発明者は、これらの知見に着目してさらに検討を加えたところ、(3) 軽油試料を、先ず、液体クロマトグラフにより、飽和分、オレフィン分、芳香族分に、精度、繰り返し性とも良く、ほぼ完全に分離することができること、(4) 次いで、これらの分離分を、例えばガスクロマトグラフで分析すれば、飽和分、飽和分の中のn-パラフィン分、オレフィン分、芳香族分の定量を精度良く行うことができること、(5) さらに、質量分析と併用すれば、n-パラフィン類、i-パラフィン類、オレフィン類、ナフテン類、芳香族類に分別、定量することができること、の知見を得た。

【0015】本発明は、以上の知見に基づき、前述のように個々には各種の問題を有している液体クロマトグラフと、ガスクロマトグラフ、質量分析、その他の適宜の分析手段とを巧みに組合せることにより、これらの問題を悉く解決することのできる炭化水素油の炭化水素タイプ別分析法と装置とを提供するものである。

【0016】すなわち、本発明の炭化水素油の炭化水素

4

タイプ別分析法は、液体クロマトグラフを用い、炭化水素油を第1カラムに通し、オレフィン分を含む飽和分と芳香族分とに分離するステップ（以下、「第1ステップ」）、第1カラムから飽和分が溶出した後、第1カラムにバックフラッシュをかけるステップ（以下、「第2ステップ」）、第1カラムから溶出してきた飽和分を銀イオン担持第2カラムに通し、オレフィン分と分離するステップ（以下、「第3ステップ」）、銀イオン担持第2カラムから溶出してきた飽和分を示差屈折計にて検出し、分取するステップ（以下、「第4ステップ」）、飽和分のピークを検出後、銀イオン担持第2カラムにバックフラッシュをかけるステップ（以下、「第5ステップ」）、銀イオン担持第2カラムから溶出してきたオレフィン分を示差屈折計にて検出し、分取するステップ（以下、「第6ステップ」）、オレフィン分のピークを検出した後、再度、銀イオン担持第2のカラムにバックフラッシュをかけるステップ（以下、「第7ステップ」）、銀イオン担持第2カラムから溶出してきた芳香族分を示差屈折計にて検出し、分取するステップ（以下、「第8ステップ」）、からなることを特徴とする。

【0017】また、本発明の炭化水素油の炭化水素タイプ別分析装置は、液体クロマトグラフにおいて、試料の流れに沿って上流から下流に順に、第1カラム、銀イオン担持第2カラム、示差屈折計、各炭化水素タイプ別の分取手段を配置するとともに、第1カラムおよび銀イオン担持第2カラムに、それぞれバックフラッシュ用の切り替えバルブを取り付けてなることを特徴とす。

【0018】

【作用】第1ステップは、試料の炭化水素油を、オレフィン分を含む飽和分と芳香族分とに分離する作用をなす。第2ステップは、バックフラッシュにより、第1ステップで飽和分が溶出した後に第1カラム内に残留している芳香族分を、第1カラム内で逆流させ、可能な限り長く第1カラム内に止める作用と、この結果としての芳香族分の濃縮作用とをなす。

【0019】第3ステップは、第1ステップで溶出した飽和分とオレフィン分とを分離させる作用をなし、分離されたオレフィン分は、銀イオン担持第2カラムに吸着されて残留する。第4ステップは、銀イオン担持第2カラムから溶出した飽和分を、検出し、分取する作用をなす。このとき、芳香族分は未だ第1カラム内に止まっており、オレフィン分は銀イオン第2カラム内に吸着されているため、飽和分のみが検出され、分取される。

【0020】第5ステップは、バックフラッシュにより、銀イオン担持第2カラム内に吸着しているオレフィン分を溶出させる作用をなす。これにより、オレフィン分は濃縮されて溶出する。第6ステップは、このオレフィン分を検出し、分取する作用をなす。このとき、オレフィン分は濃縮されているため、検出ピークはシャープになる。

5

【0021】第7ステップは、銀イオン担持第2カラムに再度バックフラッシュをかけて、第1カラムから徐々に溶出し、第2カラムの一端に入り始めている芳香族分を該第2カラムの内部まで流入させることなく、次の第8ステップに移行させる作用をなす。この第7ステップを行う理由は、芳香族分中の多環芳香族化合物は、銀イオン担持第2カラムに吸着され易く、一旦、吸着されてしまうと、この吸着分の溶出、検出、分取のための操作を要するため、この吸着を避けるべく、芳香族分の銀イオン担持第2カラム内部への流入を防止することにある。

【0022】第8ステップは、上記の第7ステップにより銀イオン担持第2カラムから溶出してきた芳香族分を、検出し、分取する作用をなす。

【0023】

【実施例】以下に、本発明を、軽油を試料とする場合を例に採って説明するが、軽油以外の他の炭化水素についても同様である。図1～図4は、同図に示す本発明の分析装置の一実施例による本発明の分析方法の一実施例を、操作手順にしたがって説明するための図である。図1～図4においては、溶媒サーバー11とポンプ12の間に脱気装置（図示省略）を組み込み、第1カラム（シリカ系カラム）1と銀イオン担持第2カラム（オレフィン選択用カラム）2は、それぞれモーターバルブ3および4によりバックフラッシュができるように構成する。また、図1に示す初期フローにおいて、試料が第2カラム2に入る前の位置に紫外線検出器UVを装着し、第2カラム2を通過した成分が示差屈折計RIで検出された後にフラクションコレクタFCで分取するように構成する。さらに、送液ポンプ12から示差屈折計RIに至るリファレンスフロー5が設けられている。

【0024】そして、移動相として例えばn-ペンタンを使用する場合、n-ペンタンは、沸点が36℃と低く、しかも粘性も低いため、クロマトグラフチャンパー（図示省略）により、システム全体を約10℃に保持することが好ましい。なお、このn-ペンタンを送液するためのポンプ12としては、定流量性に優れるものを使用することが好ましい。

【0025】以上のように構成される本発明の分析装置を使用して本発明の分析方法を実施する場合において、まず、図1の状態で作動を開始する。すなわち、サンプラー13から試料を注入すると、溶媒サーバー11からポンプ12により送液されるn-ペンタンの移動相に同伴されて、試料成分が第1カラム1に入る（第1ステップ）。なお、本例では、サンプラー13としてオートサンプラーを使用しているが、本発明の分析装置では、これに限らず、マニュアルサンプラーをも使用することができる。

【0026】通常、シリカ系カラムは、試料成分のうち、分子の極性の低い飽和分から極性の高い芳香族分の

6

順に溶出する。第1カラム1は、このような特性を有するシリカ系カラムを使用しており、該第1カラム1から飽和分が溶出し終わり、芳香族分が溶出し始めると、第2カラム2の直前にセットされた紫外線検出器UVでの検出が始まるので、予め、長鎖のアルキル基が結合し極性の低いドデシルベンゼンなどの芳香族分を使用し、この芳香族分が第1カラム1から溶出してくる直前のタイミングを確認しておき、第1カラム1から芳香族分が溶出してくる直前に第1カラム1のモーターバルブ3を切り替えて、第1カラム1にバックフラッシュをかけるようにする（第2ステップ）。このバックフラッシュの状態を図2に示す。

【0027】銀イオン担持第2カラム2には、図1の状態において、オレフィン分を含んだ飽和分のみが入ってくるが、これらの成分の内、オレフィン分はオレフィン選択カラムである第2カラム2の銀イオンに吸着されるため、飽和分より溶出時間が大幅に遅れる（第3ステップ）。したがって、まず、飽和分（パラフィン類、ナフテン類）のみが第2カラム2を通過して、示差屈折計RIで検出され、フラクションコレクタFCで分取される（第4ステップ）。

【0028】次に、オレフィン分のみを第2カラム2から溶出させるために、飽和分が第2カラム2を通過する直後のタイミングを、予め、示差屈折計RIでn-ノナンなどのn-パラフィンで確認しておき、そのタイミングで第2カラム2のモーターバルブ4を切り替えてバックフラッシュをかける（第5ステップ）。このバックフラッシュの状態を図3に示す。

【0029】図3において、第2カラム2からオレフィン分が溶出し始め、示差屈折計RIで検出され、フラクションコレクタFCで分取される（第6ステップ）。この頃に、第2カラム2のもう一端には、第1カラム1からバックフラッシュにより溶出してきた芳香族分が狭いバンド幅（溶出時間で1分程度の時間幅）で入り始める。

【0030】そこで、オレフィン分について示差屈折計RIでモニターして第2カラム2から溶出し終わるタイミングを、予め、テトラデセンなどのオレフィン分で確認しておき、そのタイミングで第2カラム2に、再度、バックフラッシュをかける（第7ステップ）。このバックフラッシュの状態を図4に示す。

【0031】すなわち、図3の段階で第2カラム2の（図3の紙面に対し左側）端から入り始めている芳香族分を、図4の第7ステップにおいて、第2カラム2にバックフラッシュをかけることにより、示差屈折計RIに送る。これにより、芳香族分は、第2カラム2の内部にまで入ることなく、示差屈折計RIにて検出され、フラクションコレクタFCで分取されることとなる（第8ステップ）。以上の第1～第8ステップにより試料の測定が終了し、次の試料の測定に移る前に、モーターバルブ

7

3, 4を図1に示す初期の状態に戻しておく。

【0032】なお、以上のように、紫外線検出器UVは、第1, 第2カラム1, 2からの芳香族分、飽和分、オレフィン分の溶出タイミングを確認するために、予め、これらの標準試料により、このタイミングを確定しておくために使用するものである。したがって、分析に先立ち、これらの標準試料により上記のタイミングを確認し、このタイミングによりモーターバルブ3, 4の自動切り替え指令をセットしておく場合には、紫外線検出器UVは不要となることは言うまでもない。

【0033】また、飽和分、オレフィン分、芳香族分をフラクションコレクタFCで分取する際には、分取容量を定容としておくことが望ましい。

【0034】以上のようにして、フラクションコレクタFCで分取した試料（飽和分、オレフィン分、芳香族分）は、それぞれ図示省略の例えばガスクロマトグラフにより分析する。ガスクロマトグラフを使用する場合は、得られる波形の処理を行い、各炭化水素タイプの面積値を求めた後、各炭化水素タイプ間の感度差は無いものとして各タイプの重量%を算出する。このとき、分離能の高いキャピラリーカラムを用いて分析を行えば、個々の成分についての定量分析ができ、またメチルシリコン液相カラムを用いて分析を行えば、炭化水素のタイプ別の沸点分布の状態をも明らかにすることができる。

【0035】また、図1～図4に示す構成において、第1カラム1に使用するシリカ系カラムは、球状多孔質シリカで、粒子径 $3\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ のものが望ましいが、シリカにアミノ基、フェニル基、シアノ基などを結合させた順相モードで使用される化学修飾型でもよい。カラムサイズは、内径 4.0mm ～ 6.0mm 程度のもので、

長さは 100mm ～ 250mm 程度のものが望ましい。
【0036】移動相としての溶媒は、炭素数5～7の低級炭化水素が望ましく、移動相の流速は、 0.6 ～ 1.5 ミリリットル/分（以下、ミリリットルを「mL」と記し、リットルを「L」と記し、マイクロリットルを「 μL 」と記す）程度が望ましい。送液ポンプ12は、定流量性に優れるものを使用することが、高精度での分析を行う上で望ましい。試料注入量は、濃度約10重量%の溶液（移動相により希釈）として、約 30 ～ $50\mu\text{L}$ とすることが望ましい。

【0037】紫外検出器UVは、第1カラム1と第2カラム2の中間に位置するため、 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度の

8

圧力に耐え得る光学セルを持つものが好ましい。モーターバルブ3および4は、高圧バルブで、 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度までの耐圧性を持つものが望ましい。示差屈折計RIは、移動相に低級炭化水素を使用するため、サンプリング（送液ポンプ12から第1, 第2カラム1, 2を介して示差屈折計に至るラインを言う）とリファレンスフロー5とで、それぞれ独立したものを使用することが望ましい。

【0038】さらに、フラクションコレクタFCでの分取物を、例えば、上記のようにガスクロマトグラフを使用して分析する場合には、炭化水素の各タイプについてほぼ同程度の感度を持つFID（水素炎イオン化検出器）付きガスクロマトグラフを使用することが望ましい。

【0039】ガスクロマトグラフに使用する分析カラムは、大容量の試料注入が行え、高分離能を有する内径 0.53 ～ 1.2mm 、長さが 5m ～ 40m のキャピラリーカラムを使用することが望ましい。このカラムには、メチルシリコンまたはメチルシリコンを主成分とするコーティング剤（液相）を使用し、メチルシリコン液相を架橋化学結合させたものを、膜厚約 0.1 ～ $5.0\mu\text{m}$ でコーティングしたものを使用することが望ましい。

【0040】キャリアーガスとしては、水素、ヘリウム、窒素を使用することができるが、分子拡散が大きく、不活性で安全なヘリウムが好ましく、その速度は 2 ～ $30\text{mL}/\text{分}$ の範囲が好ましい。試料注入量は、軽油留分の場合、 $5\mu\text{L}$ 程度で、直接注入法もしくはオンカラム注入法が好ましい。

【0041】ガスクロマトグラフのオープン時間は、分析時間を短縮し、カラムの分離能を損なわないために、昇温できるものが好ましい。昇温条件は、 20°C ～ 100°C の温度から 5°C ～ $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 250°C ～ 300°C まで昇温し、その温度で 5 ～ 20 分保持するのが望ましい。

【0042】具体例
FCCのLCO、灯油、3号軽油、2号軽油を試料とし、表1および表2に示す分析条件にて、具体的な実験を行った。実験結果は表3に示した。また、2号軽油での3回繰り返し実験を行い、この結果を表4に示した。

【0043】

【表1】

〔液体クロマトグラフ測定条件〕

第1カラム1:

充填剤: 球状多孔質シリカ

カラム寸法: 内径4.0mm, 長さ250mm

第2カラム:

充填剤: 銀イオン修飾陽イオン交換樹脂化学結合型シリカ

カラム寸法: 内径4.6mm, 長さ150mm

移動相: n-ペンタン

流量:

サンプル流量: 1.0mL/分

リファレンス流量: 1.0mL/分

試料調製: 10重量% n-ペンタン溶液

試料注入量: 50 μ L

検出器: 紫外検出器, 示差屈折計

系内温度: 10 $^{\circ}$ C

バックフラッシュ時間:

第1カラム1 (第2ステップ): 4.2分

第2カラム2 (第5ステップ): 6.1分

第2カラム2 (第7ステップ): 10.7分

第1カラム1 (第1ステップへの移行時): 19.5分

炭化水素各タイプの分取容量: 1.8mL

炭化水素各タイプの分取時間: 20分

【0044】

【表2】

〔ガスクロマトグラフ測定条件〕

カラム:

固定相: メチルシリコン (架橋化学結合型)

カラム寸法: 内径1.2mm, 長さ40m

カラム材質: 石英ガラス

検出器: FID (水素炎イオン化検出器)

検出器温度: 300 $^{\circ}$ C

カラムオープン条件:

20 $^{\circ}$ C (2分保持)→30 $^{\circ}$ C/分で昇温→80 $^{\circ}$ C (0分保持)→10 $^{\circ}$ C/分で昇温→280 $^{\circ}$ C (10分保持)

注入方式: オンカラム注入法

試料注入量: 5 μ L (上記分取物)

注入口昇温条件:

10 $^{\circ}$ C (2分保持)→30 $^{\circ}$ C/分で昇温→90 $^{\circ}$ C (0分保持)→10 $^{\circ}$ C/分→290 $^{\circ}$ C (10分保持)

分析時間: 34.7分

30

40

50 【0045】

【表3】

	FCC ライトサ イクル油	灯油	3号軽油	2号軽油
飽和分	15.15	61.78	61.88	51.72
n-パラフィン類	5.90	15.83	18.62	17.50
オレフィン分	8.70	0.74	0.66	0.38
芳香族分	70.25	21.65	18.84	30.39
合計	100.00	100.00	100.00	100.00

ただし、飽和分はn-パラフィン類およびオレフィン分を差し引いた成分とした。

【0046】

【表4】

	1回目	2回目	3回目	平均値	変動係数
飽和分	51.72	51.89	51.87	51.83	0.15
n-パラフィン類	17.50	17.52	17.53	17.52	0.07
オレフィン分	0.38	0.40	0.45	0.41	7.18
芳香族分	30.39	30.19	30.15	30.24	0.35
合計	100.00	100.00	100.00		

ただし、飽和分はn-パラフィン類およびオレフィン分を差し引いた成分とした。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、少ない移動相（溶媒）量で、しかも短時間に測定試料油を飽和分、オレフィン分、芳香族分に、殆どオーバーラップすること無しに、分離することができ、分析カラムも長期に渡り安定して使用することができる。また、オレフィン分の有無にかかわらず、かつ各成分の種類や量に影響されること無しに、高精度な炭化水素タイプ別分析結果を得ることができる。

【0048】さらに、本発明において、炭化水素の各タイプ別分取物の定量に、ガスクロマトグラフを使用する場合、極微量の試料量で高精度の分析を行うことができるとともに、特定の化合物の定量分析をも行うことができる。加えて、各炭化水素タイプ毎に、その沸点分布の状態も把握することができ、n-パラフィンについては、その含有量および炭素数分布をも正確に定量することができる。

【0049】そして、本発明では、測定試料油を、各炭化水素タイプ別に分取した後、この分取した試料について、上記のガスクロマトグラフに代えて、あるいはガスクロマトグラフとともに、質量分析法による各炭化水素タイプ分析や微量定量分析を行うことができるため、炭

化水素油のタイプ別分取法としても好適である。

【0050】以上により、本発明は、近年、環境問題で取りざたされているディーゼル問題などの炭化水素油中の芳香族分の詳細な沸点別の分布状況や、そのタイプの成分量を正確に知ることができ、自動車、石油などの業界にとってその工業的価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の分析装置の一実施例を説明するための概略フロー図であって、この装置を使用する本発明の分析方法の第1ステップと第3、第4ステップの一部とを示す図である。

【図2】図1の本発明の分析装置を使用する本発明の分析方法の第2ステップと第3、第4ステップの一部とを示す図である。

【図3】図1の本発明の分析装置を使用する本発明の分析方法の第5、第6ステップを示す図である。

【図4】図1の本発明の分析装置を使用する本発明の分析方法の第7、第8ステップを示す図である。

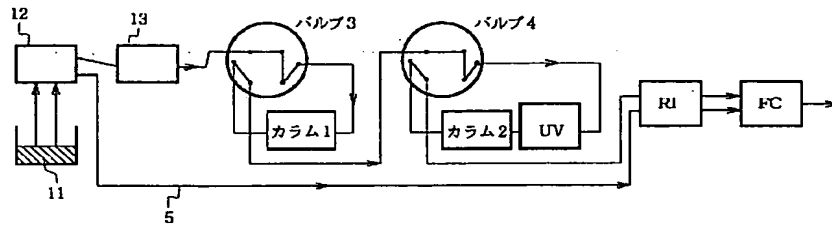
【符号の説明】

- 1 第1カラム
- 2 銀イオン担持第2カラム
- 3, 4 切り替えバルブ

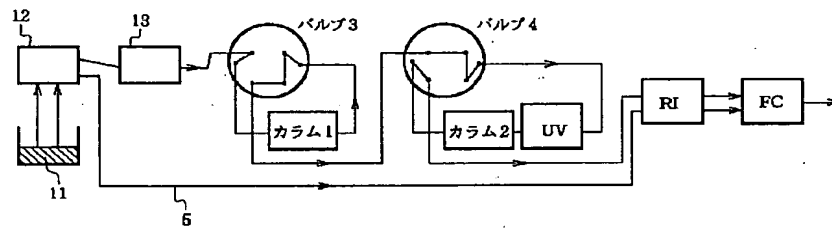
- 13
5 リファレンスフロー
11 溶媒サーバー
12 送液ポンプ
13 サンプラー

- 14
UV 紫外線検出機
IR 示差屈折計
FC 分取手段 (フラクションコレクタ)

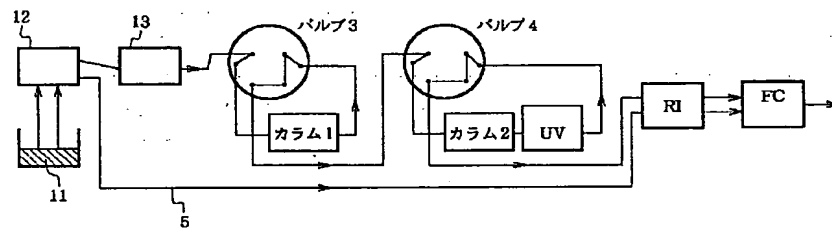
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

